

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BLUE LIGHT EMITTING DIODE

Patent Number: JP5063236
Publication date: 1993-03-12
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI; others: 02
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP5063236
Application Number: JP19920034234 19920123
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00
EC Classification:
Equivalents: JP3209233B2

Abstract

PURPOSE: To provide a new structure, by which a p-n junction light emitting diode having a low VF and a high brightness, i.e., a high light emission efficiency can be realized.

CONSTITUTION: A blue light emitting diode, in whose structure, on a substrate 1 laminated are in succession a GaxAl1-xN(N buffer layer 2 (where X is in the scope of $0 \leq X \leq 1$), a GaxAl1-xN layer 3 ($0 \leq X \leq 1$) thereon, wherein a p-type impurity is added, and a GaxAl1-xN layer 4 ($0 \leq X \leq 1$) thereon, wherein an n-type impurity is added.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開 号

特開平5-63236

(43) 公開日 平成5年(1993)3月12日

(51) Int. Cl.⁶
H 0 1 L 33/00

識別記号 庁内整理番号
C 8934-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-34234

(22) 出願日 平成4年(1992)1月23日

(31) 優先権主張番号 特願平3-145341

(32) 優先日 平3(1991)5月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000226057

日至化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日至化学工業株式会社内

(72) 発明者 妹尾 雅之

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日至化学工業株式会社内

(72) 発明者 岩佐 成人

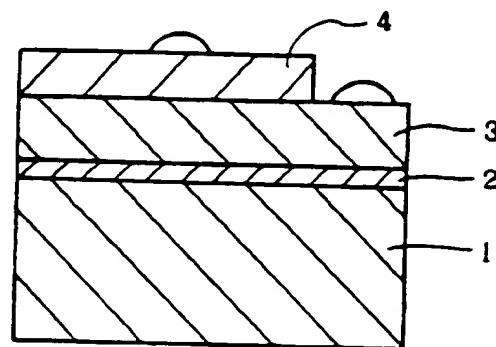
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日至化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 青色発光ダイオード

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 V_F が低く、高輝度である、即ち発光効率の高い p-n 接合発光ダイオードを実現できる新規な構造を提供する。

【構成】 基板 1 上に $GaxAl_{1-x}N$ (但し x は $0 < x \leq 1$ の範囲である。) パッファ層 2 と、その上に p 型不純物がドーピングされた $GaxAl_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 層 3 と、その上に n 型不純物がドーピングされた $GaxAl_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) 層 4 とが、順に積層された構造を有する青色発光ダイオード。



R009930

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に $GaxAl_{1-x}N$ （但し x は $0 < x \leq 1$ の範囲である。）パッファ層と、その上にp型不純物がドーブされた $GaxAl_{1-x}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）層と、その上にn型不純物がドーブされた $GaxAl_{1-x}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）層とが、順に積層された構造を有することを特徴とする青色発光ダイオード。

【請求項2】 前記p型不純物がドーブされた $GaxAl_{1-x}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）層はアニーリング、または電子線照射によって600℃より高い温度で加熱された層であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一般式が $GaxAl_{1-x}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）で表される窒化ガリウム系化合物半導体が基板上に積層された青色発光ダイオードに係り、特に発光効率に優れた青色発光ダイオードの構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、青色、紫色発光ダイオード用材料として一般式 $GaxAl_{1-x}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）で表される窒化ガリウム系化合物半導体が知られている。この材料は、一般に、主に有機金属気相成長法（以下MOCVD法と呼ぶ。）により、サファイア基板上に成長されている。従来、この方法によって成長された GaN 系化合物半導体は、結晶性が悪く、このために、p型結晶ができなかった。このため、従来この材料を利用して作った発光ダイオードは、p-n接合発光ダイオードではなく、MIS（Metal-Insulator-Semiconductor）構造の発光ダイオードであった。

【0003】 MIS構造の青色発光ダイオードは、図2に示すように、サファイア基板1上に、 AlN よりなるパッファ層12、Siドーブn型 $GaxAl_{1-x}N$ 層1'4、ZnドーブまたはMgドーブi型 $GaxAl_{1-x}N$ 層13が順に積層され、13および14から電極が取り出された構造を有する。この構造の青色発光ダイオードは、最上層であるi型 $GaxAl_{1-x}N$ 層4の抵抗率が $10^8 \Omega \cdot cm$ 以上と高抵抗であるため、例えば、20mAの電流値で、順方向電圧（ V_F ）をおよそ30V以上印加して発光させなければならず、発光効率が低く、また信頼性に欠けるため、実用化するには未だ不十分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 発光効率、信頼性等を考慮するとMISよりも、p-n接合が有利であることは周知のとおりである。p型結晶を得るための手段として、上記i型層4の表面に電子線を照射しホールキャリア濃度を増して、i型層4の抵抗率を下げ、一部p型化する技術が発表されている（応用物理、1991年、2

2

月号、第60巻、p163~166）。

【0005】 しかしながら、電子線照射は表面からわずかに $0.3 \mu m \sim 0.5 \mu m$ の深さにまでしか効果がないため、i型層4の下部、即ちn型層3と接触している部分はやはり高抵抗であるため、 V_F はほとんど下がらないのが実状である。一方、i型層4を $0.3 \mu m \sim 0.5 \mu m$ の薄層にすると、電子線照射効果は全深さにまで得られ、i型層4はすべてp型となり、 V_F は20Vぐらいに下がるが、輝度は低くなる。なぜなら、発光層はMg、Zn等の不純物が発光中心となるp型層またはi型層であるため、発光中心を増やす意味で、それらの層の厚さはできるだけ厚い方が望ましいからである。

【0006】 また、この方法を用いると、電子線照射を行うためにi型層4を最上層にもってこなければならぬため、高効率のシングルヘテロ構造の発光ダイオードを作ろうとすれば、クラッド層のn型層3を、i型層4の下にもってこなければならなかった。このため発光層であるi型層4の結晶性が極端に悪くなり高効率シングルヘテロ発光ダイオードを作ることは、不可能であった。

【0007】 従って、本発明は上記事情を鑑みて成されたものであり、 V_F が低く、高輝度である、即ち発光効率の高いp-n接合発光ダイオードを実現できる新規な構造を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 我々は特開平3-89840号において、基板上に $GaxAl_{1-x}N$ （但し $0 < x \leq 1$ の範囲である。）よりなるパッファ層を形成し、その上に $GaxAl_{1-x}N$ 層（ $0 \leq x \leq 1$ ）を成長すると、結晶性が飛躍的に向上し容易にp型結晶が得られることを示した。この方法は、パッファ層を従来の AlN とするよりも $GaxAl_{1-x}N$ （但し $0 < x \leq 1$ ）とする方が、その上に成長する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が著しく向上し、特に、 GaN をパッファ層とすることによって最も優れた窒化ガリウム系化合物半導体の結晶が得られるというものである。

【0009】 本発明はこの知見に基づいて成されたものであり、本発明の青色発光ダイオードは、基板上に $GaxAl_{1-x}N$ （但し x は $0 < x \leq 1$ の範囲である。）よりなるパッファ層、およびp型不純物がドーブされた $GaxAl_{1-x}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）層が積層され、さらにその上に、n型不純物がドーブされた $GaxAl_{1-x}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）層が順に積層された構造を有することを特徴とするものである。

【0010】 本発明の青色発光ダイオードにおいて、例えば基板にはサファイア、SiC、Si、GaAs等を用いることができ、n型不純物にはSi、Sn等、p型不純物にはMg、Zn、Cd、Ca、Be等を用いることができる。最も好ましく用いるのは、基板ではサファイア、n型不純物はSi、p型不純物はMg、Znであ

3

る。

【0011】以下、図面に基づいて、本発明の発光ダイオードを詳説する。図1は本発明の青色発光ダイオードの構造の一例を示す断面図であり、まずサファイア基板1上にGa_{0.8}N_{0.2}からなるバッファ層2、その上に、MgドープGa_{0.8}N_{0.2}からなるp型層3を形成し、更にその上にSiドープGa_{0.8}Al_{0.2}N_{0.2}からなるn型層4を順に形成した構造としている。

【0012】このように、シングルヘテロ構造の発光ダイオードにすると、青色発光ダイオードの効率が飛躍的に向上する。青色発光は、電子がn型層4からp型層3へ注入されて、Mgが関与した準位を通じて輻射再結合することにより起こり、それはp型層3で起こる。この構造では、正孔は、クラッド層であるn型層4のエネルギバリアーに阻まれてn型層4に注入できずp型層に残り、そしてn型層4から注入された電子と効率良く輻射再結合することにより、発光ダイオードの発光効率が飛躍的に向上する。

【0013】通常クラッド層のn型層4は結晶性が悪く、この上に成長する窒化ガリウム系化合物半導体層の結晶性も当然悪くなる。クラッド層のn型層4の結晶性が悪くなる原因は、よくわからないが、一般にAlNとGa_{0.8}Nの混晶膜を作ることが、非常に難しいことに起因していると考えられる。このため、クラッド層のn型層4を一番上の層にもってくれば、この層のみ結晶性が悪く他の層の結晶性は悪くならない。従って発光層であるp型層3の結晶性は、非常に良いままで、シングルヘテロ構造の高効率発光ダイオードを作ることが、可能となる。さらに本発明の青色発光ダイオードはバッファ層をGa_xAl_{1-x}N (但し0<x≤1) としているため、その上に直接形成するp型不純物をドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体が高抵抗なi型とならずに、低抵抗なp型となり、またその結晶性は、AlNをバッファ層とするよりもはるかに向上する。

【0014】また、本発明の青色発光ダイオードにおいて、前記p型層3をアニーリング、または電子線照射によって600℃より高い温度で加熱することにより、さらに、低抵抗なp型層とすることができ、シングルヘテロ構造の高効率青色発光ダイオードを実現することができる。

【0015】アニーリング (Annealing: 焼き鈍し) 温度は600℃より高い温度、好ましくは700℃以上で反応容器内、またはアニーリング専用の装置を用いて窒素、不活性ガス雰囲気中、または真空中で行う。このアニーリングについては我々が先に出願した特願平3-321353号に詳述した。

【0016】電子線照射は試料室に加熱ステージを備えた電子線照射装置 (例えばSEM等) を用い、p型窒化ガリウム系化合物半導体層表面の温度が600℃以上になるようにして行うことができる。また、加速電圧1k

4

V~30kVの範囲で、p型窒化ガリウム系化合物半導体層の温度が600℃以上になるようにしてウェハー全体を走査してもよい。その表面温度が600℃以下であると、p型窒化ガリウム系化合物半導体層の抵抗率があまり下がらない傾向にあり、好ましくは700℃以上で電子線照射を行う方がよい。

【0017】

【作用】アニーリングにより抵抗率が下がる原因として次のようなことが考えられる。窒化ガリウム系化合物半導体層の成長において、N源として、一般にNH₃が用いられており、成長中にこのNH₃が分解して原子状水素ができると考えられる。この原子状水素がアクセプター不純物と結合することにより、p型不純物がアクセプターとして働くのを妨げている。このため、反応後のp型不純物をドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体は高抵抗を示す。ところが、成長後加熱することにより、例えばMg-Hの形で結合している水素が熱的に解離されて、p型不純物をドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体層から出て行き、正常にp型不純物がアクセプターとして働くようになるため、低抵抗なp型窒化ガリウム系化合物半導体が得られる。

【0018】同様に電子線照射においても、電子線照射により表面の温度が600℃を越える温度とすることにより、p型窒化ガリウム系化合物半導体層からHが抜け、さらに低抵抗なp型となると考えられる。

【0019】また、600℃以上でアニーリング、または電子線照射を行う場合、n型窒化ガリウム系化合物半導体層が分解する恐れがあるが、n型窒化ガリウム系化合物半導体層は通常1μm以上の厚みで形成するため、p型窒化ガリウム系化合物半導体の保護膜としての作用を有しており、さらに好都合である。

【0020】

【実施例】【実施例1】まず、良く洗浄したサファイア基板 (C面) をMOCVD装置のリアクターにセットし、リアクターを水素で良く置換する。次に、水素を流しながら温度を1050℃まで上昇させ20分間保持し、サファイア基板のクリーニングを行う。

【0021】次に水素を流しながら温度を1050℃まで上昇させ20分間保持しサファイア基板のクリーニングを行う。その後、温度を510℃まで下げ、水素に加え、アンモニア (NH₃) 4リットル/分、トリメチルガリウム (TMG) 27×10⁻⁶モル/分流しながら1分間保持してGa_{0.8}N_{0.2}バッファ層を約200オングストローム成長させる。

【0022】TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。温度が1030℃になったら、TMG 54×10⁻⁶モル/分、トリメチルアルミニウム (TMA) 6×10⁻⁶モル/分、モノシラン (SiH₄) 22×10⁻¹¹/分を流して、60分間成長させ、Siドープn型Ga_{0.8}Al_{0.2}Nを3μmの膜厚で成長させる。

【0023】TMA、モノシランを止め、新たにビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) を流し、続いてMgドープGa_{0.9}N層を1 μm の膜厚で成長させる。これで、サファイア基板上に、Ga_{0.9}Nバッファ層200 \AA 、ストローム、p型Ga_{0.9}N層3 μm 、n型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層1 μm が順次積層されたエピタキシャルウエハーができた。

【0024】次に、フォトリソグラフィ技術を使って、n型層の一部をエッチングし、p型Ga_{0.9}N層の一部を露出させ、n形Ga_{0.9}N層上にはAl電極を、p形Ga_{0.9}N層上にAu電極をオーミック電極として付けた後、常法に従ってチップ状にしてモールドし、本発明の青色発光ダイオードを得た。

【0025】この発光ダイオードの特性を直流電流を流して測定すると、順方向電圧は20mAの時に1.0V、発光出力は20mAの時に6 μW であり、ピーク波長は430nmであった。なお外部効率の最大値は0.05%であった。

【0026】【実施例2】実施例1においてn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を成長させた後、TMGガス、TMAガス、SiH₄ガスを止め、水素ガスとアンモニアガスを流しながら、室温まで冷却する。その後ウエハーを取りだし、アニーリング装置に入れ、750℃でアニーリングを20分間行う。この素子の構造では、表面のn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層が、キャップ層 (Ga_{0.9}Nの熱分解を防ぐ層) とn型層の両方の役目を兼ねている。

【0027】後は、実施例1と同様にして発光ダイオードとしたところ、順方向電圧は20mAの時に5Vであり、発光出力は20mAの時に60 μW であり、ピーク波長は430nmであった。

【0028】【実施例3】実施例1においてn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を成長させた後、同様にして室温まで冷

却する。その後ウエハーを取りだし、電子線照射装置に入れ、加熱ステージの温度を750℃にして、加速電圧15kVでn型層の上から電子線照射を行う。

【0029】後は、実施例1と同様にして発光ダイオードとしたところ、順方向電圧は20mAの時に5Vであり、発光出力は20mAの時に57 μW であり、ピーク波長は430nmであった。

【0030】【実施例4】実施例3において、加熱ステージを用いず、電子線照射のみでn型層の表面温度750℃で、電子線をウエハー全体に走査しながら行う。なお照射面の温度は放射温度計にて測定した。同様に発光ダイオードとしたところ、実施例2、3で得たものと同様の特性を有していた。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の青色発光ダイオードは、高効率であり、今まで実現不可能であった、平面ディスプレイ、平面カラーテレビなどの用途が可能となり、産業上メリットは、計り知れない。

【図面の簡単な説明】

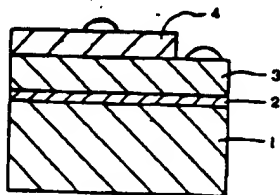
【図1】 本発明の一実施例の青色発光ダイオードの構造を示す断面図。

【図2】 従来の青色発光ダイオードの構造を示す断面図。

【符号の説明】

- 1・・・サファイア基板
- 2・・・Ga_{0.9}Nバッファ層
- 3・・・MgドープGa_{0.9}N層 (p型層)
- 4・・・SiドープGa_{0.9}Al_{0.1}N層 (n型層)
- 12・・・Al_{0.1}Nバッファ層
- 13・・・i型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層
- 14・・・n型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層

【図1】



【図2】

